

特許公報

昭53-45231

⑤ Int.Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑤日本分類 庁内整理番号 ④公告 昭和53年(1978)12月5日  
C 08 L 75/04 25(1)D 52 7455-4 J  
C 08 J 3/20 25(1)A 111 6681-4 F 発明の数 1

(全7頁)

1

2

⑤4揺変性化ポリウレタンプレポリマーの連続製造法

②1特 願 昭50-8136  
②2出 願 昭50(1975)1月17日  
公 開 昭51-82350  
④昭51(1976)7月19日  
⑦2発 明 者 藤本武彦  
宇治市羽拍子町52の7  
同 池上勝彦  
京都府乙訓郡大山崎円明寺脇山1  
の286  
同 田口善男  
枚方市桜丘町5の4の201  
同 小山留夫  
高槻市淀の原町52の3  
同 黒瀬昌晃  
宇治市広野町丸山69の14  
③出 願 人 三洋化成工業株式会社  
京都市東山区一橋野本町11の1

⑤7特許請求の範囲

1 イソシアネート基末端ポリウレタンプレポリマー、乾燥したコロイド状シリカおよび水素結合能力を有する有機化合物からなる揺動によつて液25  
状化するポリウレタンプレポリマーを製造する方法において、まずイソシアネート基末端ポリウレタンプレポリマーと乾燥したコロイド状シリカとの混合物を作成し、次いで得られた混合物と水素結合能力を有する有機化合物とをシリンドー型高30  
粘度混合反応機に連続的に投入し攪拌、通過せしめることを特徴とする揺動により液状化するイソシアネート基末端ポリウレタンプレポリマーの製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、揺変性化ポリウレタンプレポリマーの連続的に製造する方法を提供せんとするもので

ある。

揺変性化ポリウレタンプレポリマーは、コロイド状シリカ、ポリウレタンプレポリマーおよび水素結合能力を有する有機化合物から得られその製造反応における好ましくない特性の一つとして反応速度(揺変性化速度)が、急速であるために大幅なしかも急速な粘度上昇を来すことがあげられる。

このため、揺変性化後の取扱いが困難となり、10 従来のバッチ法による製造方法では反応機よりの取出し等の能率が非常に悪くまた揺変性も完全に満足できるものではなかつた。

本発明においては、この揺変性化を特定の方法で連続的にしかも混合せん断力により、低粘度に15 して、反応機より直接取出し、なおかつ気泡を含むすることなく取出すことが出来る方法を提供するものである。

ポリウレタンプレポリマーの揺変性化はコロイド状シリカ中に存在するシラノール基と水素結合能力を有する有機化合物との間の水素結合力に基づくと考えられており物理的にはゾルとゲルの変換現象として説明できる。ゾルとゲルの変換は、通常外力の変化により生じ外力が加わるとゾル現象を生じ、外力が失われるとゲル現象を起こす。25 従つて外力の加えられていない揺変性化ポリウレタンプレポリマーは反応機から取出せない、容器に多量に残るなど取扱いが非常に困難なものとなる。

このような特徴をもつ揺変性化を連続的に行わせるためには、均質な攪拌混合と定量的な時間遅れの無い排出が不可欠のものとなるが、揺変性化したポリウレタンプレポリマーをゾル現象に変換するためには、当然の事ながら高せん断力が望まれる。

35 この事から、揺変性化ポリウレタンプレポリマーを連続的に製造するにはプロセスから言えば完全混合の出来る機能と高せん断力が得られる攪拌

3

機能および押出し流れ性の機能をもつ反応機が必要とされる。

従来高粘度品を処理する装置で高せん断力を与えるものとしては、ニーダーブレンダー、攪拌翼の改善された高粘度槽など多くのものが提案されているが、このような装置は押出し流れ特性の機能を有しない上に、反応組成物の上部に空間を有しており、攪拌中に外気中の水分によりプレポリマーが異常に高粘度になつたり、ゲル化してしまう。また反応組成物中に多量の気泡をかみこみこのような気泡をかみこんだプレポリマーを使用してウレタンゴムを作成すると物性がおちるなど品質の安定性がきわめて不満足であつた。

本発明者らは、これらの好ましくない特性を克服すべく種々検討を行ない、揺変性を一定の順序で行い、連続的にしかも高度の混合せん断力により、反応組成物を低粘度にして、しかも装置の上部に空間を有せず、密閉されたシリンダー型反応機より取出すことで、気泡を含有することのないきわめて能率的取扱ひのできる方法を見出し本発明を完成した。すなわち本発明はイソシアネート基末端ポリウレタンプレポリマー（以下単にポリウレタンプレポリマーと言う）、乾燥したコロイド状シリカおよび水素結合能力を有する有機化合物からなる揺動によつて液状化するポリウレタ  
25 プレポリマーを製造する方法において、まずイソシアネート基末端ポリウレタンプレポリマーと乾燥したコロイド状シリカとの混合物を作成し、次いで得られた混合物と水素結合能力を有する有機化合物とをシリンダー型高粘度混合反応機に連  
30 続的に投入し攪拌、通過せしめることを特徴とする揺動により液状化するイソシアネート基末端ポリウレタンプレポリマーの製造方法である。

本発明の方法においては、ポリウレタンプレポリマーとコロイド状シリカとの混合物をまず作成  
35 し、次いでこの混合物と水素結合能力を有する有機化合物とをシリンダー型高粘度混合反応機にそれぞれ投入し、攪拌、通過させることが必要であり、この方法以外の方法例えばコロイド状シリカ、ポリウレタンプレポリマーあるいは有機化合物の  
40 三成分を同時に反応機に投入し攪拌混合させても好ましい結果は得られない。

本発明の方法において、ポリウレタンプレポリマーとコロイド状シリカとの混合物を得る方法に

4

ついてはとくに制限はなく例えば(1)高温で脱水するかまたは、トリレンジイソシアネートなどで化学処理して水分を除去したコロイド状シリカをポリウレタンプレポリマーに添加する方法(2)ポリウ  
5 レタンプレポリマーの構成成分である活性水素含有化合物にあらかじめコロイド状シリカを分散混合し必要により、水分を除去後プレポリマー化反応を行う方法など何れでもよい。

本発明の方法で使用されるシリンダー型高粘度  
10 混合反応機としては高せん断力の付与、外気との密閉性、押出し流れ特性の3機能を一機種で有している反応機としてエクストルーダー（押出機）を挙げることができる。エクストルーダーについては通常のものでよく一軸式、多軸式また縦形、  
15 横形の何れでもよい。

また上記3機能のうち押出し流れ特性のみ有していないが他の2機能を有している反応機として、例えば株式会社桜製作所製高性能連続攪拌混練反応熱交換機“オンレーター”（登録商標）を挙げ  
20 ることができる。本反応機は、押出し機能を有していないが、定量ポンプ等を使用することにより押出し流れ性の機能を与えることができる。

反応機の混合せん断力は少くとも単位時間（1秒間）あたり  $1\text{ kg/cm}^2$  程度与えることのできるものがよく、さらに好ましくは、単位時間（1秒間）あたり  $2\text{ kg/cm}^2 \sim 6\text{ kg/cm}^2$  である。また、反応機中の滞留時間は、混合せん断力の強さによつて左右されるが、1秒間あたり  $2 \sim 6\text{ kg/cm}^2$  の混合せん断力がかかるシリンダー内容量  $15\text{ l}$  の反応機  
および流量  $500\text{ kg/h} \sim 2000\text{ kg/h}$  の定量ポンプを使用した場合  $0.6 \sim 2.3$  分である。

使用される定量ポンプとしては通常のものでよく例えばプランジャポンプ（ピストンポンプ）、ダイヤフラムポンプなどが好ましい、オンレーターを用いて本発明の方法を実施するには例えば一方からコロイド状シリカとポリウレタンプレポリマーをまた他方から水素結合能力を有する有機化合物をそれぞれ定量ポンプを用いてオンレーターに投入し、オンレーター中で攪拌し通過させるなどで行うことができる。勿論押出し流れ性を有していない反応機はオンレーターに限られることなく高せん断力を与え、またシリンダー型のものは使用できる。また、両機種とも反応機中では、作業性向上の為に加温してもよい。

5

上記反応機を使用することで高せん断力を与えることができ反応物が低粘度となるため完全混合が可能となり、しかも連続的に押出されるために、揺変性化工程がきわめて能率的に行われる。また従来のバッチ方式の製造方法と異なり、反応器中の空間は完全に反応液自体で満されるため、反応液中に気泡をかみ込むこともなくポリウレタンブレポリマーの安定性を損なう外気湿気の影響もなくなるなどの好結果をもたらす。このことから従来の方法では得ることの出来なかつたきわめて効果の大きい揺変性を持つポリウレタンブレポリマーが得られるとともに本ブレポリマーを使用して得た製品はきわめて物性がすぐれている。

本発明に使用されるポリウレタンブレポリマーとしてはポリイソシアネートと活性水素含有化合物とをイソシアネート基が過剰になるような割合で反応させて得られるもので、本来液状であるか、あるいは適当な溶剤で希釈し液状として使用される。上記ポリイソシアネートとしては、1分子中に2個以上のNCO基を有する化合物で、例えば2,4-トリレンジイソシアネートおよび2,6-トリレンジイソシアネート、m-およびp-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の公知のジイソシアネート類およびこれらイソシアネートの二量体、三量体およびトリメチロールプロパンの如きトリオールと3モルのジイソシアネートとを反応させて得られるトリイソシアネート等のポリイソシアネート類が使用される。

上記活性水素含有化合物としては1分子当たり平均2〜5個の活性水素基を有し、且活性水素基当りの平均分子量が30〜5000なるポリオール、ポリアミンまたはそれらの混合物が使用される。例えば、ポリオールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の低分子量ジオール類またはトリオール類、ポリオキシプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキシド-プロピレンオキシド系共重合体等のポリオキシアリキレングリコール類、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドとグリセリン、トリメチロールプロパン、エリスリトール、ペンタエリスリトール等の附加重合ポリオール類、エチレングリコール、プロピレング

6

リコール、1,4-ブタンジオール等の低分子量ポリオール類とアジピン酸、マレリン酸、フタル酸等の低分子量ポリカルボン酸類とからのポリエステルポリオール類、ポリカプロラクトン等の環状エステルの開環重合体類、ヒマシ油およびリノレイン酸と低分子量ポリオールのエステルとして得られる種々の公知のポリオール類がある。ポリアミンとしてはエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-メチレンビス-2-クロルアニリン等が挙げられる。

これらポリイソシアネート成分とポリオール成分を反応させてウレタンブレポリマーとする方法は例えば槇書店発行「ポリウレタン」(1960年版)などに示されている公知の方法で行えばよい。すなわち両成分をそのままあるいは溶剤を加えて常温〜150℃に加熱してブレポリマー化される。両成分の配合割合はイソシアネート基が過剰になるような割合であればよく、通常活性水素基1つに対しイソシアネート基が1.1〜3.0程度で行われる。得られるブレポリマーは使用する場合の作業性の点から通常25℃における粘度が100〜数百万センチポイズ、好ましくは1000〜10万センチポイズになるよう反応条件を変えたり、溶剤を加えて調整される。

上記溶剤としては活性水素を含有しない公知の溶剤でよく、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

本発明においてポリウレタンブレポリマーに配合せられるコロイド状シリカとしては、通常市販されているものが何れも使用できる。具体的にはたとえばアエロジル(デグサ社製品)等を挙げることができる。これらのコロイド状シリカは、配合に先立つて加熱乾燥処理するかあるいは適当な化学処理剤例えば有機イソシアネート化合物で前処理して水分を除去後、ポリウレタンブレポリマーに配合すると揺変性化ポリウレタンブレポリマーの保存安定性をより改善することができ好ましい。コロイド状シリカの使用量は、普通液状または、溶液状のポリウレタンブレポリマー100重

7

量部(純分)に対して、0.1~50重量部であり、好ましくは1~10重量部である。また、本発明において使用される水素結合能力を有する有機化合物としては、エーテル結合を有するポリエチレングリコールおよびその誘導体(例えばポリエチレングリコールの安息香酸ジエステル等)あるいはジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ピロリドン、ピロリドン誘導体(例えばN-メチルピロリドン等)等の塩基性化合物等を挙げることができる。水素結合能力を有する有機化合物は、10コロイド状シリカを含有するポリウレタンプレポリマー100重量部(純分)に対して好ましい添加量は0.1~20重量部である。

本発明の揺変性化ポリウレタンプレポリマーは必要により、その他の物質を含有してもよい。この種の物質としては例えば二酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラックなどの無機充填剤、顔料類、ジオクチルフタレート、ジラウリルフタレート等の可塑剤類、トリメチルアミン、ジブチル錫ジラウレートなどの硬化触媒類、および水、低分子量のグリコール、ジアミンなどの架橋剤を挙げることができる。

本発明の揺変性化ポリウレタンプレポリマーは空気中にさらされると空気中の水分を吸収して反応し硬化する。この硬化は常温において充分進行するが、硬化を促進するためには100℃程度までの加熱を行つてもよく、また、水、低分子量ポリオール、ポリアミンなどの架橋剤を適当に配合して硬化促進させることもできる。

本発明の揺変性化ポリウレタンプレポリマーの30使用にあつては通常の塗装の方法や目止めの方法で行われる、すなわち垂直部の表面被覆やシーリングにはハケ塗り、スプレー塗装、ロール塗り、含浸、浸漬等で行い、大きいすきまをつめる場合にはペースト状の組成物をヘラ、コテ等によつて35つめこんで使用すればよい。

本発明のポリウレタン組成物はきわめて優れた揺変性を示すため、塗料やシーラントとして垂直面などたれ流れを生ずる所へ施工されてもハケさばきやヘラさばきが良いためひじょうに美しい仕40上りとなる。またウレタンポリマー本来のゴム状弾性、耐候性、耐摩耗性、耐寒性を損わず、施工される金属、木材、コンクリート、モルタル、プラスチック等の基材と強力に接着するため、特に

8

弾性の要望されるシーリング材、目止め材、被覆剤として好適である。

以下に実施例について説明する。

#### 実施例 1

分子量2000のポリオキシプロピレングリコール200 gr(0.1モル)、分子量3000のポリオキシプロピレントリオール300 gr(0.1モル)、アエロジル(コロイド状シリカ)18 grを1ℓ三ツ口フラスコに入れ温度90℃で2時間、50mmHgで減圧下脱水して混合物の水分を0.065%にした。次に2,4-トリレンジイソシアネートおよび2,6-トリレンジイソシアネート(80:20)の混合物87 gr(0.5モル)を入れ、乾燥窒素気流を通して温度90℃で5時間反応させたところNCO%が3.47、粘度が30,000 cps/25℃のコロイド状シリカ3重量%を含有するポリウレタンプレポリマーを得た。このコロイド状シリカ含有ポリウレタンプレポリマー100重量部に対して、N-メチルピロリドン2重量部をそれぞれ定量ポンプを使用して板製作所製高性能連続攪拌混練反応熱交換機(商品名:オンレーター、型式SBX-1510-I型)に投入し単位時間(1秒間)あたり4 kg/cm<sup>2</sup>の混合セン断力を与え、1,000 kg/hrの流量で滞留時間1分で通過させることにより出口より揺変性化ポリウレタンプレポリマーを取出した。

#### 実施例 2

実施例1のコロイド状シリカ含有ポリウレタンプレポリマーと同様にして得られたNCO%3.47%、粘度が30,000 cps/25℃のコロイド状シリカ3重量%を含有するポリウレタンプレポリマー100重量部に対してN-メチルピロリドン2重量部をそれぞれ定量ポンプを使用して一軸スクリー押し機に導入し1,000 kg/hrの排出量で出口より揺変性化ポリウレタンプレポリマーを取出した。

#### 比較例 1

実施例1と同じ成分を用い通常の1ℓ反応機を用いて5時間攪拌して揺変性ポリウレタンプレポリマーを得た。(通常のバッチ方式による。)

#### 実施例 3

本発明の揺変性ポリウレタンプレポリマーである実施例1~2のポリウレタンプレポリマーの揺変性を示すためにチキソトロピックインデックス

9

およびスランプ試験を行つた。その結果を表-1に示す。

チキソトロピックインデックスは静置された状態に近いポリウレタンプレポリマーの粘度と比較的流動状態にあるポリウレタンプレポリマーの粘度の比で表わされ、値が大きいほどチキソトロピー性が良いことを示し、作業時には流れがよく施工後静置されるとその場所に所望の形状を保つてとどまることを示す。

粘度はブルックフィールド式BH型回転粘度計を使用して測定(単位 cps/25℃)、チキソトロピックインデックスは2 r.p.mの粘度と20 r.p.mの粘度の比で表示した。

スランプ試験は、JIS A 5754 建築用ポリサルファイドシーリング材の試験法に準じて行

10

つた。値が小さいほど静置されたものの流れが少ないことを示し、揺変性ウレタンプレポリマーとして好ましい。

#### 実施例 4 (物性試験)

本発明の揺変性ポリウレタンプレポリマーである実施例1と、比較例1のポリウレタンプレポリマーの物性を示すために物性試験を行つた。その結果を表-1に示す。

試験体は、実施例1と比較例1のポリウレタンプレポリマーをガラス板上に約2mmの厚さに流し、室温下7日間放置後ガラス板よりシートをはずし、加硫ゴム物理試験法(JIS-K6301)に従つて、引張り強度(kg/cm<sup>2</sup>)、および破断伸び%を測定した。値が大きい程、ポリウレタンプレポリマーとしての物性が優れていることを示す。

11

12

表 - 1  
揺変性試験および物性試験

揺 変 性 化 ポリウレタン ブレポリマー	揺変性試験(チクソトロピクインデックス)				スランプ試験		物 性 試 験		揺 変 性 化 ポリウレタン ブレポリマー 中の気泡の有無
	cps/25℃ (2r.p.m)	cps/25℃ (20r.p.m)	インデックス (2/20)	30℃ (mm)	50℃ (mm)	破断伸び (%)	引張り強度 (kg/cm <sup>2</sup> )		
実施例1で 得られたもの	485,000	156,000	3.11	0	0	750	25.6		無
実施例2で 得られたもの	462,000	143,000	3.23	0	0	685	24.9		無
比較例で 得られたもの	598,000	372,000	1.61	15	26	325	11.5		有

(7)

特公 昭 5 3 — 4 5 2 3 1

13

㊟引用文献

特 公 昭 4 4 — 1 2 5 9 6

特 公 昭 4 9 — 1 2 5 9 7

特 開 昭 5 0 — 8 7 1 9 5